

PRODUCTION OF MAGNET AND MAGNETIC POWDER

Patent number: JP5190311
Publication date: 1993-07-30
Inventor: FUKUNO AKIRA; ISHIZAKA TSUTOMU; YONEYAMA TETSUTO
Applicant: TDK CORP
Classification:
- International: *H01F1/059; H01F1/032*; (IPC1-7): B22F9/04; C22C38/00; C23C8/26; H01F1/053; H01F1/08; H01F41/02
- european: H01F1/059
Application number: JP19920026017 19920117
Priority number(s): JP19920026017 19920117

Report a data error here

Abstract of JP5190311

PURPOSE:To provide a magnet which allows high coercive force and stability by holding particles in nonaqueous solvent or non-oxidizing atmosphere during a finely powdering process, a coating process and the process between such processes. **CONSTITUTION:**Magnet constituted of the following is manufactured; 5-15atom% of R (R is an element of one or more kinds selected from rare earth elements and that contains Sm as an essential element.), 0.5-25atom% of N and T (T is Fe or Fe and Co.). The method has roughly powdering process which roughly powders mother alloy which contains the R and T so as to provide alloy particles, nitriding process which finely powders nitride particles so as to provide magnetic grains and coating process with forms non-magnetic coat on the surface of the magnet grains. The finely powdering process and the coating process are continually performed in nonaqueous solvent. Thus, magnetic particles which allow high coercive force and low coercive force deterioration in the lapse of time are provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing a Sm-Fe-N system magnet.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a high performance rare earth magnet, although the Sm-Co system magnet and the Nd-Fe-B system magnet are known, development of a new rare earth magnet is performed briskly in recent years.

[0003] for example, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ which is the compound of Fe₁₇ and N By neighboring presentation $4\pi\text{H}_c = 15.4\text{kG}$, $T_c = 470^\circ\text{C}$, and the radical genuine article nature of $H_A = 14\text{T}$ are obtained, It is (BH) max of 10.5MGOe(s) as a metal BONDIDDO magnet which uses Zn as a binder. By being obtained and installation of N to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compound Curie temperature improves sharply. It is reported that thermal stability was improved (). [PaperNo.S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity] in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA and October 25, 1990. () [Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh,] [PA] 15213 USA.

[0004] By this report, it is $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$. When it mixes with Zn powder and the cold press of the powder is carried out, it is $\mu_0 H_c = 0.2\text{T}$ ($iH_c = 2\text{kG}$), but when the magnetic field press was carried out further, and it heat-treats at the temperature near the melting point of Zn and considers as a metal BONDIDDO magnet, $\mu_0 H_c = 0.6\text{T}$ ($iH_c = 6\text{kG}$) are obtained.

[0005] The magnet particle used for the metal BONDIDDO magnet of the above-mentioned report has the particle size of extent which serves as a single crystal particle mostly, and coercive force developmental mechanics is a new chestnut ESHON type. For this reason, magnetic properties tend to be influenced of the surface state of a particle. That is, since there is no pinning site of a magnetic domain wall into crystal grain and domain wall displacement happens easily with a new chestnut ESHON type magnet although said defect serves as a nucleus of reverse magnetic-domain generating and a magnetic domain wall is generated in a grain when defects, such as a minute projection, arise in a magnet particle front face by the mechanical shock at the time of grinding, oxidation of a particle, etc. and a field is impressed to the magnetization direction and the opposite side, coercive force is low. By the above-mentioned report, in case it considers as a metal BONDIDDO magnet, a magnet particle is contacted to the fused hot binder, the surface roughness of a magnet particle is decreased by this, generating of a magnetic domain wall is controlled, and it is thought that high coercive force has been acquired.

[0006] However, a metal BONDIDDO magnet is inferior to a moldability compared with the resin BONDIDDO magnet which used the resin binder, and since specific gravity is large, Field of application will be limited.

[0007] On the other hand, with a resin BONDIDDO magnet, high coercive force is hard to be acquired compared with a metal BONDIDDO magnet. Moreover, although the resin BONDIDDO magnet with which this invention persons used the Sm-Fe-N system magnet particle showed comparatively high coercive force immediately after

manufacture, when degradation of coercive force was accepted with time and it saved especially by hot environments, coercive force degradation found out the remarkable thing. The cause of this coercive force degradation is considered as follows.

[0008] The oxygen of a minute amount contains to the magnet particle used for manufacture of the various magnets of a Sm-Fe-N system. This magnet particle is manufactured by pulverizing, after carrying out coarse grinding of the hardener ingot and usually performing nitriding treatment subsequently. The oxygen in a magnet particle has some which are contained in a hardener from the beginning, and has some which are mixed in each process. EP 0 417733 A2 **** -- the Sm-Fe-N-H-O system magnet particle is indicated, and the purport which the oxygen of 3 - 6 atom % mixes in this magnet particle in a pulverizing process is indicated. And as for oxygen, the purport in which at least 80% exists from a particle front face at a less than hundreds of Å field is indicated in the magnet particle.

[0009] When this invention persons analyzed the Sm-Fe-N system magnet particle front face after pulverizing by EPMA and electron diffraction, it turned out that Sm and Fe exist in the front face in the amorphous condition. Therefore, it is thought that the about dozens of nm oxide layer of Sm and Fe exists in the magnet particle front face in the amorphous condition. If a magnet particle is heated at about 200 degrees C or more, even if it is among an inert gas ambient atmosphere, said oxide layer will be crystallized. Specifically, it is Sm₂O₃. It is thought that it has decomposed into alpha-Fe. Moreover, even if it is temperature lower than 200 degrees C, if long duration heating is carried out, the same crystallization will arise.

[0010] From such consideration, said oxide layer crystallized, the reverse magnetic-domain generating prevention operation decreased, and this invention persons reached the knowledge that coercive force deteriorated, when the oxide layer of the amorphous condition of a magnet particle front face had controlled reverse magnetic-domain generating and the magnet particle was heated.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made from such a situation, and in case the magnet containing Sm, Fe, and N is manufactured, by preventing oxidation of a magnet particle front face, coercive force is high and it aims at moreover offering a magnet with the high stability.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

[0013] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (7).

(1) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, The manufacture approach of the magnet characterized by having the covering process which forms nonmagnetic covering in said magnet particle front face, and performing said pulverizing process and said covering process continuously into a nonaqueous solvent.

[0014] (2) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, It has the covering process which forms nonmagnetic covering in said magnet particle front face. Said pulverizing process and said covering process The manufacture approach of the magnet characterized by holding said magnet particle in a non-oxidizing atmosphere in case it is carried out into a non-oxidizing atmosphere or a nonaqueous solvent and shifts to said covering process from said pulverizing process.

[0015] (3) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The pulverizing process which pulverizes an alloy particle and obtains an alloy particle, and the nitriding process which performs nitriding treatment to said alloy particle, and obtains a magnet particle, It has the covering process which forms nonmagnetic covering in said magnet particle front face. Said pulverizing process and said covering process In case it is carried out into a non-oxidizing atmosphere or a nonaqueous solvent and shifts to said nitriding process from said pulverizing process, said alloy particle is held in a non-oxidizing atmosphere. And the manufacture approach of the magnet characterized by holding said magnet particle in a non-oxidizing atmosphere in case it shifts to said covering process from said nitriding process.

[0016] (4) The above (1) by which said nonmagnetic covering is constituted from a metal, an inorganic compound, or an organic compound thru/or the manufacture approach of a magnet given in either of (3).

[0017] (5) The above (1) which has the process which distributes said magnet particle in which nonmagnetic covering was formed, in a resin binder, and produces a resin BONDIDDO magnet thru/or the manufacture approach of a magnet given in either of (4).

[0018] (6) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- nonmagnetic covering which consists of metals forms in a front face -- having -- **** -- an oxygen content -- 6000 ppm Magnet powder characterized by including the magnet particle which is the following.

[0019] (7) Magnet powder which does 0.5-25 atom % content of five to 15 atom %, and N for R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements, and contains Sm as an essential element.), and is characterized by including the magnet particle by which nonmagnetic covering which the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.), and consists of an inorganic compound or an organic compound is formed in the front face.

[0020]

[Function] In this invention, since a particle is held in a nonaqueous solvent or a non-oxidizing atmosphere between a pulverizing process, covering processes, and these processes, oxidation of a magnet particle front face is prevented and generation of the oxide layer of an amorphous condition is suppressed. For this reason, coercive force degradation when being exposed to an elevated temperature is suppressed. Moreover, since the defect of the magnet particle front face used as the nucleus of reverse magnetic-domain generating is restored by nonmagnetic covering, high coercive force is acquired.

[0021] Therefore, when the magnet particle which has nonmagnetic covering is applied to a resin BONDIDDO magnet, coercive force equivalent to a metal BONDIDDO magnet is acquired, and, moreover, it becomes lightweight compared with a metal BONDIDDO magnet, and the degree of freedom of shaping improves.

[0022] The magnet particle manufactured by this invention makes the alloy particle of Sm 17 (Fe, Co) system contain nitrogen (N). Since this magnet particle contains N, its Curie temperature is high, and it is excellent in thermal stability. Moreover, by containing N, high saturation magnetization is obtained, anisotropy energy also improves and high coercive force is acquired. It is thought that the improvement in magnetic properties is because the distance of Fe atoms and the distance of Fe atom and a rare earth metal atom are optimized when N carries out dissolution of an invasion mold to the specific location of a crystal lattice.

[0023]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0024] The magnet particle contained in the magnet manufactured by <magnet presentation> this invention contains R, N, and T.

[0025] R is one or more sorts of the rare earth elements of Sm independence or Sm, and others. As rare earth elements other than Sm, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, etc. are mentioned, for example. Since a crystal magnetic anisotropy will fall if there are too many rare earth elements other than Sm, as for rare earth elements other than Sm, it is desirable to carry out to 70% or less of R. the content of R -- five to 15 atom % -- it considers as seven to 14 atom % preferably. It is coercive force that the content of R is said under range. iHc If it falls and said range is exceeded, it is a residual magnetic flux density Br. It will fall.

[0026] the content of N -- 0.5 to 25 atom % -- it considers as five to 20 atom % preferably. It is good also as a configuration which changes to a part of N and contains C and/or Si in this invention. In this case, the content of N is more than 0.5 atom %, and the sum total content of N, C, and Si is below 25 atom %. It is Br if the rise of Curie temperature and improvement in saturation magnetization are inadequate if the content of N becomes said under range, and the sum total content of N, C, and Si exceeds said range. It falls. C and/or Si which change to a part of N and are contained show saturation magnetization, coercive force, and the improvement effectiveness in Curie temperature. Although there is especially no minimum of the sum total content of C and Si, if sum total content is more than 0.25 atom %, the above mentioned effectiveness will fully be demonstrated.

[0027] In addition, although the Curie temperature of a magnet particle changes with presentations, it is about 430-650 degrees C.

[0028] T is Fe, or Fe and Co, and, as for especially the content of Fe in T, it is desirable

that it is more than 30 atom % more than 20 atom %. It is Br if the content of Fe in T becomes said under range. It falls. In addition, especially the upper limit of Fe content in T is Br if 80 atom % is exceeded, although there is nothing. It is in the inclination to fall.

[0029] In the magnet, elements other than the above of Mn, nickel, Zn, etc. may contain. As for the content of these elements, it is desirable to consider as 3 or less % of the weight. Moreover, although elements, such as B, O, P, and S, may contain, as for the content of these elements, it is desirable to consider as 2 or less % of the weight.

[0030] In addition, a magnet mainly has the crystal structure of the rhombohedral system of Th₂Zn₁₇ mold.

[0031] Since oxidation of a magnet particle front face is prevented in this invention so that it may mention later, there are very few oxygen contents of the magnet particle itself, and it is 6000 ppm. The following and 4000 more ppm It can consider as the following. Even if it measures without removing nonmagnetic covering when nonmagnetic covering consists of metals, or in consisting of the inorganic compounds and organic compounds which do not contain oxygen since it is the easiest to mix oxygen at the time of pulverizing and seldom mixes at the time of nonmagnetic covering formation, an oxygen content is settled in the above-mentioned range. In addition, an oxygen content can be measured by a gas-analysis method etc. What is necessary is on the other hand, to remove nonmagnetic covering and just to measure the oxygen content of the magnet particle itself, when nonmagnetic covering consists of the inorganic compounds and organic compounds which use oxygen as a configuration element.

[0032] In addition, in a magnet particle, it is usually 250 ppm at least 50 ppm unescapable. The oxygen more than extent is contained.

[0033] <Nonmagnetic covering> [0034] Nonmagnetic covering is formed in such a magnet particle front face with the magnet powder of this invention. Nonmagnetic covering suppresses reverse magnetic-domain generating in a magnet particle front face, and realizes high coercive force. If covering has magnetism, the reverse magnetic-domain generating prevention effectiveness will become remarkably low.

[0035] What is necessary is for there to be especially no limit and just to choose it from various kinds of metals, an inorganic compound, an organic compound, etc. suitably, if the quality of a component of nonmagnetic covering can be covered on a magnet particle front face and the defect of a magnet particle front face can be restored. As a metal, as the alloy containing Zn, Sn, Cu, In, Pb, Ga, Sb, etc. and these thru/or an intermetallic compound, and an inorganic compound, a fatty-acid salt etc. is desirable and the element which is a low-melt point and forms Fe and a nonmagnetic compound at low temperature is desirable [especially among these] as organic compounds, such as a nitride of said metal, and carbide, for example.

[0036] Although it is desirable that it is the continuation film which has covered the magnet particle all front face as for nonmagnetic covering, since the magnet particle which has the above-mentioned presentation has large crystal anisotropy energy, if nonmagnetic covering has covered 70% or more of the front face preferably even if [a part of] there are few magnet particle front faces, sufficient improvement effectiveness in coercive force will realize it.

[0037] As for especially the thickness of nonmagnetic covering, for the improvement in coercive force, it is desirable that it is 10nm or more 5nm or more. Moreover, especially the upper limit of the thickness of nonmagnetic covering is usually 5 micrometers, in

order to make high the filling factor of the magnet particle when considering as a resin BONDIDDO magnet and to obtain a good moldability at the time of resin BONDIDDO magnet manufacture, although there is nothing. Less than 100nm is hereafter set to 90nm or less more preferably.

[0038] Moreover, although it is dependent on the thickness of nonmagnetic covering, as for the ratio of nonmagnetic covering to the sum total of a magnet particle and nonmagnetic covering, it is usually desirable that it is below 15 volume %. If the ratio of nonmagnetic covering exceeds said range, when it applies to a resin BONDIDDO magnet, it will become difficult to make a magnet particle filling factor high, and a moldability will also fall.

[0039] In addition, although two or more magnet particles may exist during nonmagnetic covering, in order to consider as an anisotropy resin BONDIDDO magnet, when performing magnetic field orientation, it is desirable that each magnet particle has nonmagnetic covering independently.

[0040] The manufacture approach of <manufacture approach> this invention has the coarse-grinding process which carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle, the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle.

[0041] Manufacture approach each raw material metal and alloy of an alloy particle are mixed, by subsequently dissolving and casting mixture, a hardener ingot is manufactured, coarse grinding of the hardener ingot is carried out further, and an alloy particle is manufactured. What is necessary is just to choose the presentation of a hardener ingot suitably so that the magnet of the above-mentioned presentation may be obtained.

[0042] As for especially the diameter of crystal grain of a hardener ingot, it is desirable to consider as a dimension from which a single crystal particle is obtained by pulverizing which it is not limited but is mentioned later.

[0043] Next, solution treatment is performed to a hardener ingot if needed. Solution treatment is performed in order to erase an unusual appearance and to raise the homogeneity of an ingot. Although especially the conditions of solution treatment are not limited, it is usually desirable to make processing temperature into 1000-1200 degrees C, and to make 900-1250 degrees C especially of processing times into about 0.5 - 60 hours. In addition, although solution treatment can be performed in various ambient atmospheres, it is desirable to carry out by non-oxidizing atmospheres, such as an inert gas ambient atmosphere, the reducing atmosphere, and the vacuum middle class.

[0044] Subsequently, coarse grinding of the hardener ingot is carried out, and it considers as an alloy particle. Especially the mean particle diameter of an alloy particle is 2 micrometers preferably about the mean particle diameter of an alloy particle, in order to acquire sufficient oxidation resistance, although not limited. It is 10 micrometers more preferably above. It is 15 micrometers still more preferably above. It is good to consider as the above and it is 1000 micrometers. It is especially 200 micrometers below extent. Considering as the following is desirable.

[0045] Although what is necessary is not to limit especially a grinding means but just to use the various usual grinders, coarse grinding is performed in a non-oxidizing atmosphere.

[0046] In addition, in this invention, mean particle diameter means the weighted mean

particle diameter D50 called for according to the screen. The weighted mean particle diameter D50 is particle diameter when weight is added from the small particle of a path and the sum total weight turns into 50% of the sum total weight of all particles.

[0047] By the manufacture approach following ** of a nitriding particle, perform nitriding treatment to an alloy particle, N is made to dissolve, and it considers as a nitriding particle. This nitriding treatment heat-treats to an alloy particle in nitrogen-gas-atmosphere mind, and, thereby, nitrogen is absorbed by the alloy particle. In order to make N dissolve as described above, it is desirable to perform nitriding treatment on condition that the following. As for especially retention temperature, it is desirable to consider as about 450-650 degrees C 400-700 degrees C. As for especially the temperature holding time, it is desirable to consider as about 2 - 100 hours for 0.5 to 200 hours.

[0048] In addition, if a nitriding treatment process is presented without carrying out occlusion of the hydrogen to a hardener ingot, producing grinding thru/or a crack, and exposing an alloy particle to atmospheric air further, since generating of the oxide film on the front face of a particle can be suppressed, high reactivity is acquired in the case of nitriding treatment.

[0049] Moreover, a detailed gas passageway is formed into an alloy by carrying out occlusion of the hydrogen to an alloy, and since nitrogen invades to the deep part of an alloy through this gas passageway in case it is the continuing nitriding treatment, it becomes possible to make N dissolve easily. Moreover, for this reason, it can become possible to nitride an alloy particle with a big dimension, and the oxidation resistance of an alloy particle or a nitriding particle can be raised. For example, it becomes possible to nitride, even if it is the alloy particle in which the field whose distance to a front face is 0.25mm or more and 5 moremm or more exists. However, in order to nitride to homogeneity, it is desirable to use the alloy particle of the dimension and the configuration where the part into which the distance from a front face exceeds 15mm does not exist.

[0050] By heat-treating hydrogen absorption processing in a hydrogen gas ambient atmosphere, occlusion of the hydrogen is carried out to an alloy, as for especially the heat treatment temperature at this time, it is desirable to consider as 100-300 degrees C 350 degrees C or less, and, as for especially the temperature holding time, considering as 1 - 10 hours is desirable for 0.5 to 24 hours. Moreover, as for especially the pressure of hydrogen gas, it is desirable to consider as 0.5 to 2 atmospheric pressure 0.1 to 10 atmospheric pressure.

[0051] The ambient atmosphere in the case of hydrogen absorption may be a mixed ambient atmosphere of hydrogen gas, hydrogen gas, and inert gas. As inert gas in this case, helium, Ar(s), or these mixed gas is desirable, for example.

[0052] When hydrogen absorption processing is performed before nitriding treatment, retention temperature in the case of nitriding treatment can be made low, and 350-650 degrees C can be especially nitrified at 400-550 degrees C. However, as for the temperature in this case, it is desirable that it is higher than the temperature of hydrogen absorption processing.

[0053] In addition, in order to make productivity high, it is desirable after hydrogen absorption processing to continue without making hydrogen emit from an alloy, and to perform nitriding treatment. In this case, since the hydrogen in an alloy is emitted from

an alloy by heating in the case of nitriding treatment, hydrogen is not substantially contained in a nitriding particle.

[0054] However, hydrogen may be made to emit from an alloy after hydrogen absorption processing, and, subsequently nitriding treatment may be performed. In this case, hydrogen can be made to emit from an alloy by heat-treating in a reduced pressure ambient atmosphere into the alloy which is carrying out occlusion of the hydrogen. As for the heat treatment temperature in this case, it is desirable to consider as 200-400 degrees C, and, as for the temperature holding time, considering as 0.5 - 2 hours is desirable. Moreover, as for especially a pressure, it is desirable to be referred to as 1×10 to 3 or less Torr, 1×10 to 2 or less Torr, and it is desirable to heat-treat in Ar gas ambient atmosphere.

[0055] In order to equalize the nitrogen atom distribution in a nitriding particle, it is desirable to heat-treat to a nitriding particle in non-oxidizing atmospheres, such as Ar ambient atmosphere. As for the temperature in the case of this heat treatment, it is desirable to make it higher than the temperature when carrying out nitriding treatment of the alloy particle. It is higher than the temperature at the time of nitriding treatment 20 degrees C or more, and, specifically, it is desirable to consider as about 700 degrees C or less so that a decomposition reaction may not advance. Moreover, in order to make nitrogen atom distribution into homogeneity more, the distance from a front face is 30 micrometers. It is desirable to use the nitriding particle in which the field which exceeds does not exist. By heat-treating on such conditions, the ratio of surface nitrogen atom concentration and main nitrogen atom concentration can consider as the nitriding particle which is about [0.80 or more]. In addition, the nitrogen atom distribution in a nitriding particle can be checked by EPMA etc.

[0056] Since a magnet particle grinds a nitriding particle and is manufactured, by equalizing nitrogen atom distribution of a nitriding particle, the magnet particle to which the nitrogen content was equal, i.e., the magnet particle to which coercive force was equal, is obtained, consequently the high magnet of a remanence ratio realizes it.

[0057] The manufacture approach of a magnet particle and the formation approach of nonmagnetic covering, next a nitriding particle are ground, it considers as the magnet particle of a single crystal mostly, and nonmagnetic covering is further formed in a magnet particle.

[0058] Especially the mean particle diameter of the magnet particle obtained by pulverizing is usually 0.5-50 micrometers that what is necessary is not to be limited, but just to determine suitably according to an application so that desired coercive force may be acquired. What is necessary is just to consider as extent. If nonmagnetic covering is formed, even if it will not necessarily grind to particle diameter which serves as a single domain, required coercive force is acquired.

[0059] In this invention, a pulverizing process and said covering process are continuously performed into a nonaqueous solvent, or these processes are continuously performed into a non-oxidizing atmosphere. Among these, the method of using a nonaqueous solvent is easy, and since sufficient effectiveness is moreover acquired, it is desirable.

[0060] First, how to perform pulverizing and nonmagnetic covering formation continuously into a nonaqueous solvent is explained.

[0061] By this approach, metal nonmagnetic covering can be formed by the galvanizing method. Moreover, nonmagnetic covering which consists of organic compounds, such as

resin, can also be formed.

[0062] When using the galvanizing method, first, wet pulverizing of the nitriding particle is carried out in a nonaqueous solvent, and it considers as a magnet particle. Especially the means of wet grinding is not limited but should just use the usual means, such as a ball mill and a vibration mill. Subsequently, the slurry containing a magnet particle is taken out from a grinder, it mixes with a plating bath, and nonmagnetic covering is formed by the galvanizing method. A nonaqueous solvent is used for this plating bath. Moreover, the nonaqueous solvent used in the case of wet pulverizing chooses what can be dissolved in said plating bath. In addition, although a plating bath presentation may be used as a solvent in the case of wet pulverizing, a plating bath solution is amended so that it may usually become the shape of volume required for plating, and acidity or alkalinity in this case.

[0063] When a magnet particle may contact a gas in the case of wet pulverizing, it is desirable to perform wet grinding in a non-oxidizing atmosphere. It is desirable that the non-oxidizing atmospheres in this case are non-oxidizing gas ambient atmospheres, such as nitrogen and Ar, and oxygen tension is 10 to 3 or less Torrs, and it is the same also in the following publications.

[0064] As a galvanizing method, although various approaches, such as electroplating, nonelectrolytic plating, and permutation plating, can be used, it is uniform, and since nonmagnetic covering to which thickness was equal can form easily, it is desirable to use electroplating.

[0065] The plating bath used for electroplating dissolves the compound of a nonmagnetic covering configuration element in a nonaqueous solvent. Said especially compound is not limited but should just use various compounds, such as the various compounds which can dissolve in a nonaqueous solvent, for example, a chloride, a nitrification object, and a carbonation object.

[0066] What is necessary is just to choose suitably the nonaqueous solvent used for a plating bath from the organic solvent which those compounds can dissolve according to the ingredient used for nonmagnetic covering. What is necessary is just to specifically choose from dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, an acetonitrile, etc.

[0067] Moreover, although what is necessary is just to use the above-mentioned nonaqueous solvent also for pulverizing, what can further be dissolved in these, for example, a xylene, an acetone, etc. can be used.

[0068] What is necessary is not to limit especially the conditions of electroplating but just to set up suitably various conditions, such as current density and plating bath temperature, according to nonmagnetic covering to form. Moreover, especially the equipment used for electroplating is not limited, for example, should just use a powdered suitable vertical-type electroplating system for electroplating, a powdered inclination mold electroplating system, etc. according to the publication of the text of "the powder metallurgy technical lecture of the 9th newest" (22-October 23, Heisei 3, Science University of Tokyo). These are the electroplating systems which can be formed in homogeneity about the electroplating film on the front face of the particle which prepares a stirring aerofoil during a plating bath, forms a powdered suspension layer on mesh-like cathode, or has the configuration which mesh-like cathode rotates and stirs powder, and constitutes powder.

[0069] When forming nonmagnetic covering which consists of an organic compound into a nonaqueous solvent, it is desirable to use chelating resin. In this case, a magnet particle is supplied to the solution which dissolved chelating resin in the nonaqueous solvent, and wet grinding mills, such as a ball mill, grind this. Resin covering is formed in a magnet particle front face by carrying out stoving after grinding. Since the chelating resin in a solution combines with R, T, etc. of a magnet particle front face, the easy magnet powder of magnetic field orientation is obtained by that magnet particles are hardly combined through chelating resin. In addition, it may mix with the nonaqueous solvent which dissolved resin, and stoving of the dispersion liquid pulverized and obtained in the nonaqueous solvent which does not contain resin may be carried out.

[0070] In addition, nonmagnetic covering can also be formed with various thermosetting resin, such as an epoxy resin. In this case, in order to avoid association of the magnet particles at the time of desiccation and hardening, it is desirable to perform stoving and hardening using the fluid bed etc.

[0071] Next, how to perform a pulverizing process and a covering process continuously into a non-oxidizing atmosphere is explained. As for the non-oxidizing atmosphere in this case, it is desirable to constitute from a non-oxidizing gas of oxygen tension mentioned above. By this approach, after performing a pulverizing process into a non-oxidizing atmosphere, nonmagnetic covering is formed, without exposing a magnet particle to an oxidizing atmosphere.

[0072] Especially the pulverizing means in this case is not limited, but should just perform dry-type grinding with attritor, a ball mill, a jet mill, etc.

[0073] Vapor growth can be preferably used for the nonmagnetic covering formation approach in this case. Vapor growth is suitable for formation of nonmagnetic covering of a metal or an inorganic compound. What is necessary is just to choose from PVD, such as CVD methods, such as Heat CVD and plasma CVD, and vacuum evaporation, sputtering, ion plating, etc. suitably as vapor growth.

[0074] When using the sputtering method, it is desirable to use a powder sputtering system which is indicated by the text of "the powder metallurgy technical lecture of the 9th newest" (22-October 23, Heisei 3, Science University of Tokyo) mentioned above. This equipment can put in powder in the vacuum tub which prepared the target in the interior, it can perform sputtering, rotating this vacuum tub, and can form nonmagnetic covering in a magnet particle front face by uniform thickness.

[0075] Moreover, its step coverage is high, and since a CVD method can form nonmagnetic covering of almost uniform thickness in a magnet particle all front face, it is desirable. What is necessary is to lay a magnet particle on the heated dished object, and just to perform Heat CVD, vibrating said dished object or making it rotate, when using a heat CVD method.

[0076] What is necessary is just to use the various volatile compounds containing a nonmagnetic covering configuration element for a raw material, when forming nonmagnetic covering with Heat CVD.

[0077] Nonmagnetic covering can also be formed with mechanical energy besides the above-mentioned vapor growth. For example, the nonmagnetic covering raw material particle and magnet particle containing a nonmagnetic covering configuration element are mixed, and mechanical energy is given and united with these particles. At this time, mechanical energy is given so that the magnetic properties of a magnet particle may not

be destroyed at least.

[0078] Thus, as an approach of giving mechanical energy, control and the activity of covering conditions are easy, moreover homogeneity and the continuation film of uniform thickness can be formed, it is a point with easy control of thickness, and a mechano fusion is desirable.

[0079] In this specification, mechano fusions are mechanical energy and the technique of applying especially mechanical stress and making a mechanochemical reaction causing, between the material particles from which plurality differs. As equipment which impresses such mechanical stress, there is a particulate matter processor which is indicated by JP,63-42728,A etc., for example, and, specifically, the mechano fusion system by Hosokawa Micron CORP., the Nara machine factory hybridization system, etc. are suitable.

[0080] An example of mechano fusion covering equipment is shown in drawing 1 . While mechano fusion covering equipment 7 carries out high-speed rotation of the casing 8 which put in fine particles and forms a powder bed 6 in the inner skin 81 in drawing 1 , they are a scraper 91 and the thing which it writes and relative rotation of the piece 95 of picking is carried out with casing 8, and applies compression and friction to a powder bed 6 by the scraper 91, writes coincidence, writes with the inner skin 81 of casing 8, and performs picking, distribution, and stirring by the piece 95 of picking by it.

[0081] Although what is necessary is just to set up suitably the various conditions in the case of a mechano fusion according to the configuration of nonmagnetic covering made into a presentation and the purpose of a nonmagnetic covering raw material particle, for mixing time, the rotational frequency of about 20 - 40 minutes and casing 8 is 800 - 2000rpm, for example with above equipment. Extent and temperature are made into about 15-70 degrees C, and should just make other conditions the usual thing. Moreover, the mean particle diameter of a nonmagnetic covering raw material particle is 0.5-10 micrometers. Considering as extent is desirable.

[0082] By choosing various conditions suitably in such a mechano fusion, it is possible to form the mixture section with nonmagnetic covering formation.

[0083] In addition, when nonmagnetic covering is formed by the above-mentioned all directions method, a magnet particle may condense, but when applying to a resin BONDIDDO magnet, two or more magnet particles may exist during nonmagnetic covering that what is necessary is just to crack if needed.

[0084] Even if it uses the approach of grinding the metal BONDIDDO magnet with which the magnet particle is distributed into the binder of non-magnetic metal besides the approach of forming direct nonmagnetic covering in a magnet particle like the approach mentioned above, the magnet particle which has nonmagnetic covering can be manufactured. In this case, a binder serves as nonmagnetic covering.

[0085] There is especially no limit in the manufacture approach of the metal BONDIDDO magnet ground. For example, if it heat-treats after mixing and fabricating the powder of the binder which consists of magnet powder which consists of a magnet particle, and a binder particle, a magnet particle can be combined with a binder and a metal BONDIDDO magnet will be obtained.

[0086] When using this approach, 550 degrees C or less and the desirable binder which can combine a magnet particle below 500 degrees C are used. Moreover, especially the mean particle diameter of the powder of a binder is 0.5-30 micrometers, in order to mix

with magnet powder to homogeneity, although not limited. Considering as extent is desirable. What is necessary is for there to be especially no limit also in a mixed means, for example, just to use a RAIKAI machine etc.

[0087] Since uniform nonmagnetic covering becomes is hard to be obtained when the content of the powder of a binder was too low, and a moldability worsens and grinds, and nonmagnetic covering becomes thick too much when content was too high and it grinds although especially the content of the powder of the binder in the mixture of magnet powder and the powder of a binder is not limited, it is usually desirable to consider as two to 25 volume %. Although especially a shaping means is not limited, compression shaping is usually performed. Although there is especially no limit in the pressure at the time of shaping, it is usually 0.2 - 16 t/cm². It is extent.

[0088] In addition, in order to grind and use a metal BONDIDDO magnet in such a case, it is not necessary to give an anisotropy to a metal BONDIDDO magnet but, and when the pulverized powder which contains two or more magnet particles during nonmagnetic covering is obtained, it is desirable that the direction of an easy axis of the magnet particle of these plurality is carrying out orientation. Thus, what is necessary is just to perform the above-mentioned shaping all over a magnetic field, in order to carry out orientation.

[0089] 550 degrees C or less of heat treatment temperature for combining a magnet particle with a binder are preferably made into 500 degrees C or less. If heat treatment temperature exceeds 550 degrees C, the rate to which magnet powder decomposes into and N is emitted will become quick, and magnetic properties will fall. Although what is necessary is just to choose suitably according to the melting point of a binder so that there may be especially no limit and required viscosity may be obtained if heat treatment temperature is 550 degrees C or less, when the binder fused at less than 150 degrees C is used, sufficient thermal stability is not obtained practical. Moreover, as for the temperature holding time in the case of heat treatment, it is desirable to carry out for 10 minutes to about 5 hours. Although especially a heat treatment means is not limited, a means to heat while pressurizing is desirable, for example, a hotpress, plasma activated sintering (PAS), etc. are desirable.

[0090] In addition, in case a magnet particle is combined with a binder, when using pressurization heating means, such as a hotpress, whether heat treatment temperature is below the melting point of a binder or the binder is not in the melting condition, it is possible to form a metal BONDIDDO magnet.

[0091] It cools after heat treatment. In addition, if it cools all over a magnetic field, anisotropy-ization by the above-mentioned shaping among a magnetic field can be kept good.

[0092] In case a metal BONDIDDO magnet is manufactured, you may fabricate with casting. When using casting, the fluid with which magnet powder was distributed in the molten metal-like binder is fabricated by casting. There is especially no limit in the approach of producing said fluid. For example, after using the approach of fusing a binder and considering as the shape of a molten metal, and throwing in magnet powder in this and carrying out stirring mixing or mixing the powder and magnet powder of a binder, the approach of heating and fusing a binder may be used.

[0093] When using the approach of throwing in magnet powder in a molten metal-like binder, the approach of stirring by the impeller of the quality of the materials (stainless

steel etc.) which especially a limit does not have in the means which carries out stirring mixing of magnet powder and the binder, for example, does not react with a binder etc. can be used.

[0094] Since uniform nonmagnetic covering becomes is hard to be obtained when the content of a binder was too low, and a moldability worsens and grinds, and nonmagnetic covering becomes thick too much when content was too high and it grinds although especially the content of the binder in a fluid is not limited, it is usually desirable to make content of a binder into ten to 40 volume %.

[0095] Moreover, some binders may be removed after producing the above-mentioned fluid if needed. In order to distribute magnet powder to homogeneity in a binder, the binder more than a constant rate is needed, but since a high fluidity is not needed at the time of shaping when manufacturing the metal BONDIDDO magnet of comparatively simple configurations, such as tabular, the amount of binders is good at least. In using for resin BONDIDDO magnet manufacture, since the configurations of a metal BONDIDDO magnet may be massive [simple] and tabular, after distributing using sufficient quantity of a binder, even if they remove some binders, they can be fabricated, and, thereby, can make thickness of nonmagnetic covering thin. If thickness of nonmagnetic covering can be made thin, in case a resin BONDIDDO magnet is formed, the filling factor of a magnet particle can be made high, and, moreover, a moldability will not fall. As an approach of removing some binders, filtration, centrifugal separation, etc. are desirable and may use the approach of heating under reduced pressure and evaporating a binder, for example.

[0096] Although it is cooled in mold and solidified, since the fluid which consists of a molten metal-like binder and magnet powder can carry out orientation of the easy axis of a magnet particle and can obtain an anisotropy metal BONDIDDO magnet if it is made to solidify all over a magnetic field when the temperature which a binder solidifies is below the Curie temperature of magnet powder, as described above, when two or more magnet particles contain during nonmagnetic covering, improvement in magnetic properties is possible for it.

[0097] 550 degrees C or less of temperature of the fluid at the time of distributing and casting are preferably made into 500 degrees C or less. The reason of this limitation is for suppressing emission of N, as described above. Although what is necessary is just to choose suitably according to the melting point of a binder so that the viscosity which especially a limit does not have and is needed for casting may be obtained if the temperature of a fluid is 550 degrees C or less, when the binder fused at less than 150 degrees C is used, sufficient thermal stability is not obtained practical.

[0098] What is necessary is for there to be especially no limit in the approach of grinding the metal BONDIDDO magnet manufactured by these approaches, for example, for a disc mill, attritor, etc. just to grind. The magnet particle which has the binder of nonmagnetic metal as nonmagnetic covering is obtained by grinding. In addition, although it is desirable to grind so that one magnet particle may be contained during nonmagnetic covering, as mentioned above, two or more magnet particles may be contained.

[0099] In this invention, a part of nonmagnetic covering may be removed after nonmagnetic covering formation if needed. Since what is necessary is just to have the operation which nonmagnetic covering prevents oxidation of a magnet particle, and restores the surface discontinuity of a magnet particle, if nonmagnetic covering of the

field exceeding the thickness needed for these is removed, it will become possible to raise magnetic properties further, with the improvement effectiveness in coercive force maintained. Since nonmagnetic covering tends to become thick when using the approach of grinding a metal BONDIDDO magnet among the nonmagnetic covering formation approaches especially described above, this approach is effective.

[0100] Although especially the method of removing a part of nonmagnetic covering is not limited, the approach of washing the magnet particle which has nonmagnetic covering with an alkaline solution or an acidic solution is desirable.

[0101] In addition, another side may be performed into a nonaqueous solvent into a non-oxidizing atmosphere for either a pulverizing process and a covering process. In this case, in case it shifts to a covering process from a pulverizing process, a magnet particle is held in a non-oxidizing atmosphere, and oxidation of a magnet particle front face is prevented. Moreover, a magnet particle may be held in a non-oxidizing atmosphere, and, subsequently a covering process may be performed in a nonaqueous solvent until it performs a pulverizing process in a nonaqueous solvent and shifts to a covering process.

[0102] Although the case where it carried out in order of a coarse-grinding process -> nitriding process -> pulverizing process -> covering process was explained above, except when performing a pulverizing process and a covering process continuously in a nonaqueous solvent, you may carry out in order of a coarse-grinding process -> pulverizing process -> nitriding process -> covering process. In this case, the alloy particle obtained according to the coarse-grinding process is made into an alloy particle according to a pulverizing process, this alloy particle is nitrided according to a nitriding process, and a magnet particle is manufactured. And a pulverizing process and a covering process are performed in a non-oxidizing atmosphere or a nonaqueous solvent. When performing each process in such sequence, in case an alloy particle is held in a non-oxidizing atmosphere in case it shifts to a nitriding process from a pulverizing process, and it shifts to a covering process from a nitriding process, a magnet particle is held in a non-oxidizing atmosphere.

[0103] It distributes in a resin binder and usually let the magnet particle which has nonmagnetic covering which is the manufacture approach above of a resin BONDIDDO magnet, and was made and manufactured be a resin BONDIDDO magnet.

[0104] What is necessary is just to perform manufacture of a resin BONDIDDO magnet according to the usual approach. That is, after mixing the magnet particle and resin binder which have nonmagnetic covering, it fabricates and heat-treats if needed.

[0105] Especially a limit may not be in the shaping approach and you may be any of the compression BONDIDDO magnet using compression shaping, and the injection BONDIDDO magnet using injection shaping.

[0106] What is necessary is for there to be especially no limit in the binder to be used, and just to use the various resin used for a well-known resin BONDIDDO magnet. For example, in the case of an injection BONDIDDO magnet, various thermoplastics, such as polyamide resin, should just be used for various thermosetting resin, such as an epoxy resin with which various curing agents were used in the case of the compression BONDIDDO magnet, again. In addition, especially a limit will be in the condition of the binder at the time of mixing.

[0107] There is especially no limit in the mixed approach of a magnet particle and a binder, and any, such as the method form mixer of a level rotary drum type mixer and

erection, an end-fire array duplex cone mold mixer, a V shaped rotary mixer, a **** mixer, a whorl mixer, a ribbonmixer, and an impact rotation mixer, may be used. What is necessary is for there to be especially no limit in the conditions of compression shaping or injection shaping, and just to choose it as them from well-known conditions suitably. [0108] In addition, in addition to the above-mentioned magnet particle and the above-mentioned binder, to the resin BONDIDDO magnet, lubricant, the coupling agent, the plasticizer, the antioxidant, etc. may contain if needed.

[0109]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is given.

[0110] [Example 1]

<manufacture of an alloy particle> -- the atomic ratio presentation produced first the hardener ingot which is 10.9Sm-89.1Fe by high-frequency induction heating. this hardener ingot -- the crystal grain of the rhombohedral structure of Th₂ Zn₁₇ mold -- having -- the diameter of average crystal grain -- about 300 micrometers it was . In addition, the crystal structure was checked with the X-ray diffraction method.

[0111] Next, solution treatment was performed to the hardener ingot. Solution treatment was performed at 1150 degrees C in Ar gas ambient atmosphere for 16 hours.

[0112] after solution treatment and a hardener ingot -- mean particle diameter of 20 micrometers up to -- it ground and considered as the alloy particle.

[0113] Nitriding treatment was performed to <manufacture of a nitriding particle>, next an alloy particle, and the nitriding particle was manufactured. The nitrogen content of a nitriding particle was 14 atoms %. Nitriding treatment is N₂. It carried out by heat-treating at 450 degrees C in a gas ambient atmosphere for 10 hours.

[0114] By <manufacture of a magnet particle>, next the all directions method shown below, the nitriding particle was pulverized, it considered as the magnet particle, and nonmagnetic covering was further formed in the magnet particle front face.

[0115] pulverizing in a nonaqueous solvent, and nonmagnetic ***** -- first -- a nitriding particle -- a xylene and dimethylformamide -- mixing -- dispersion liquid -- preparing -- these dispersion liquid -- a ball mill -- putting in -- mean particle diameter of 4 micrometers up to -- it ground. It was filled up with nitrogen gas into the container of a ball mill, and the container was sealed. The oxygen tension in a container could be 10 to 4 or less Torrs. Subsequently, dispersion liquid were taken out from the ball mill, it mixed with the plating bath, and nonmagnetic covering was formed with electroplating using the inclination mold electroplating system mentioned above. In a plating bath, it is CuCl₂. The dimethylformamide solution was used. CuCl₂ after the above-mentioned dispersion-liquid mixing concentration -- 0.15 mol/l it was . Plating bath temperature was made into 30 degrees C, and current density was made into 0.5 A/dm².

[0116] Thus, formed Cu covering is 20nm in average thickness, and had covered all the front faces of a magnet particle. The powder which consists of this magnet particle was set to sample No.1.

[0117] Moreover, it is CrCl₃ to a plating bath. Others formed Cr covering with an average thickness of 20nm in the magnet particle front face like the above using the acetonitrile solution (the concentration after mixing is 0.1 mol/l). The magnet powder which consists of this magnet particle was set to sample No.2.

[0118] pulverizing and the nonmagnetic covering formation above-mentioned nitriding particle in a non-oxidizing atmosphere -- the inside of the nitrogen-gas-atmosphere mind

of 10 to 5 or less Torrs of oxygen tension -- a jet mill -- mean particle diameter of 3 micrometers up to -- it pulverized and considered as the magnet particle. And the magnet particle was put in in the vacuum tub which prepared the spatter target in the interior, with said ambient atmosphere held, and the inside of a vacuum tub was exhausted to 10 to 9 or less Torrs. Subsequently, Ar gas was introduced, the inside of a vacuum tub was set to 10-2Torr, and the spatter was performed, rotating a vacuum tub. In was used for the target. Thus, formed In covering is 10nm in average thickness, and had covered all the front faces of a magnet particle. The powder which consists of this magnet particle was set to sample No.3.

[0119] a comparison sake -- the above-mentioned nitriding particle -- the inside of the nitrogen-gas-atmosphere mind of oxygen tension 10-2Torr -- mean particle diameter of 3 micrometers up to -- it ground and the magnet particle was manufactured. The magnet powder which consists of this magnet particle was set to sample No.4. the place which carried out Auger analysis of these sample No.4 -- the oxygen reinforcement in a magnet particle front face to 10-20nm Fukushima -- 10 or more times of the oxygen reinforcement near a magnet particle center -- having been high .

[0120] Coercive force of these samples iHc And saturation magnetization 4piIs It measured by VSM. Moreover, the oxygen content of these samples was measured by gas analysis. These were measured after leaving it immediately after sample manufacture and in 200-degree C air for 1 hour. A result is shown in the following table 1.

[0121]

[Table 1]

サンプル No.	製造直後			200℃、1hr放置後		
	iHc (kOe)	4π Is (kG)	酸素含有量 (ppm)	iHc (kOe)	4π Is (kG)	酸素含有量 (ppm)
1	8.5	13.5	2000	8.2	13.3	2800
2	8.0	13.5	1800	8.0	13.4	2400
3	10.0	14.0	1500	9.5	13.8	2300
4 (比較)	8.0	12.5	8000	2.5	10.5	32500

[0122] The effectiveness of this invention is clear from the result shown in Table 1.

[0123] [Example 2]

The resin BONDIDDO magnet was produced using each magnet powder sample manufactured in the <manufacture of resin BONDIDDO magnet> example 1.

[0124] First, the powder of an epoxy resin was dissolved in the organic solvent, further, the magnet particle was supplied in said organic solvent, and was stirred, and it considered as the slurry. This slurry was dried with the spray dryer and the magnet particle was covered with the epoxy resin. Specifically, said slurry was dried with the nitrogen gas of the flow rate of 50m3/10min to discharge and said slurry 1kg in the nitrogen gas injected by the pressure of 8 kgf/cm2.

[0125] Subsequently, compression shaping of the magnet particle was carried out, heat

curing was performed further, and the resin BONDIDDO magnet was obtained.

[0126] When coercive force was measured about these resin BONDIDDO magnets, the coercive force according to the used magnet particle was shown.

[0127]

[Effect of the Invention] In this invention, in order to prevent generation of the oxidizing zone in a magnet particle front face and to form nonmagnetic covering in a magnet particle front face, coercive force is high and, moreover, the small magnet particle of the degradation with the passage of time is realized.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. five to 15 atom %, and N -- 0.5 - 25 atom % content -- carrying out -- the remainder -- T (however, T is Fe, or Fe and Co --) it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, The manufacture approach of the magnet characterized by having the covering process which forms nonmagnetic covering in said magnet particle front face, and performing said pulverizing process and said covering process continuously into a nonaqueous solvent.

[Claim 2] R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, It has the covering process which forms nonmagnetic covering in said magnet particle front face. Said pulverizing process and said covering process The manufacture approach of the magnet characterized by holding said magnet particle in a non-oxidizing atmosphere in case it is carried out into a non-oxidizing atmosphere or a nonaqueous solvent and shifts to said covering process from said pulverizing process.

[Claim 3] R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The pulverizing process which pulverizes an alloy particle and obtains an alloy particle, and the nitriding process which performs nitriding treatment to said alloy particle, and obtains a magnet particle, It has the covering process which forms

nonmagnetic covering in said magnet particle front face. Said pulverizing process and said covering process In case it is carried out into a non-oxidizing atmosphere or a nonaqueous solvent and shifts to said nitriding process from said pulverizing process, said alloy particle is held in a non-oxidizing atmosphere. And the manufacture approach of the magnet characterized by holding said magnet particle in a non-oxidizing atmosphere in case it shifts to said covering process from said nitriding process.

[Claim 4] The manufacture approach of a magnet according to claim 1 to 3 that said nonmagnetic covering consists of a metal, an inorganic compound, or an organic compound.

[Claim 5] The manufacture approach of a magnet according to claim 1 to 4 of having the process which distributes said magnet particle in which nonmagnetic covering was formed, in a resin binder, and produces a resin BONDIDDO magnet.

[Claim 6] In five to 15 atom %, and N, 0.5-25 atom % content of R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements, and contains Sm as an essential element.) is done, nonmagnetic covering which the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.), and consists of metals is formed [R] in the front face, and an oxygen content is 6000 ppm. Magnet powder characterized by including the magnet particle which is the following.

[Claim 7] Magnet powder which does 0.5-25 atom % content of five to 15 atom %, and N for R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements, and contains Sm as an essential element.), and is characterized by including the magnet particle by which nonmagnetic covering which the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.), and consists of an inorganic compound or an organic compound is formed in the front face.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-190311

(43) 公開日 平成5年(1993)7月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
B 2 2 F 9/04		E		
C 2 2 C 38/00	3 0 3	D 7325-4K		
H 0 1 F 1/08		A 7371-5E		
		7371-5E		
			H 0 1 F 1/04	A
審査請求 未請求 請求項の数7(全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平4-26017

(22) 出願日 平成4年(1992)1月17日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 石坂 カ

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 磁石の製造方法および磁石粉末

(57) 【要約】

【構成】 R (Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む)、NおよびT (TはFe、またはFeおよびCo)を含有する磁石を製造する方法であって、母合金を粗粉碎する粗粉碎工程、窒化処理を施す窒化工程、窒化後に微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程、磁石粒子表面に非磁性被覆を施す被覆工程を有し、微粉碎工程と被覆工程とが、非水系溶媒中または非酸化雰囲気中において連続して行なわれることを特徴とする。

【効果】 磁石粒子表面における酸化層の生成が防がれ、かつ磁石粒子表面に非磁性被覆が形成されるため、保磁力が高く、しかもその経時劣化の小さい磁石粒子が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、

前記微粉碎工程と前記被覆工程とが、非水系溶媒中において連続して行なわれることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項2】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項3】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子を微粉碎して合金微粒子を得る微粉碎工程と、前記合金微粒子に窒化処理を施して磁石粒子を得る窒化工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記窒化工程に移行する際に前記合金微粒子が非酸化性雰囲気中に保持され、かつ、前記窒化工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項4】 前記非磁性被覆が金属、無機化合物または有機化合物から構成される請求項1ないし3のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項5】 非磁性被覆を形成した前記磁石粒子を樹脂バインダ中に分散して樹脂ボンディッド磁石を作製す

る工程を有する請求項1ないし4のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項6】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）であって、金属から構成される非磁性被覆が表面に形成されており、酸素含有量が6000ppm以下である磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【請求項7】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）であって、無機化合物または有機化合物から構成される非磁性被覆が表面に形成されている磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Sm-Fe-N系磁石を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高性能希土類磁石としては、Sm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石が知られているが、近年、新規な希土類磁石の開発が盛んに行なわれている。

【0003】例えば、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ とNとの化合物である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ 付近の組成で、 $4\pi\text{Is} = 15.4\text{kG}$ 、 $T_c = 470^\circ\text{C}$ 、 $H_A = 1.4\text{T}$ の基本物性が得られること、Znをバインダとする金属ボンディッド磁石として10.5MG0eの(BH)_{max}が得られること、また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向上して熱安定性が改良されたことが報告されている(PaperNo.S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA 15213, USA))。

【0004】この報告では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ の粉末をZn粉末と混合してコールドプレスした場合、 $\mu_0 H_c = 0.2\text{T}$ ($iH_c = 2\text{kG}$)であるが、さらに磁場プレスしてZnの融点付近の温度で熱処理して金属ボンディッド磁石とした場合、 $\mu_0 H_c = 0.6\text{T}$ ($iH_c = 6\text{kG}$)が得られている。

【0005】上記報告の金属ボンディッド磁石に用いられている磁石粒子は、ほぼ単結晶粒子となる程度の粒径を有し、保磁力発生機構はニュークレーションタイプである。このため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉碎時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には微小突起等の欠陥が生じ、磁化方向と反対側に磁界が印加されたときに前記欠陥が逆

磁区発生の核となって粒内に磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、保磁力は低い。上記報告では、金属ボンディッド磁石とする際に、熔融した高温のバインダに磁石粒子を接触させ、これにより磁石粒子の表面粗さを減少させて磁壁の発生を抑制し、高い保磁力を得ていると考えられる。

【0006】しかし、金属ボンディッド磁石は、樹脂バインダを用いた樹脂ボンディッド磁石に比べ成形性に劣り、また、比重が大きいため、適用分野が限定されてしまう。

【0007】一方、樹脂ボンディッド磁石では、金属ボンディッド磁石に比べ高保磁力が得られにくい。また、本発明者らは、Sm-Fe-N系磁石粒子を用いた樹脂ボンディッド磁石が、製造直後は比較的高い保磁力を示すが経時的に保磁力の劣化が認められ、特に高温環境で保存した場合に保磁力劣化が著しいことを見いだした。この保磁力劣化の原因は以下のように考えられる。

【0008】Sm-Fe-N系の各種磁石の製造に用いられる磁石粒子には微量の酸素が含有される。この磁石粒子は、通常、母合金インゴットを粗粉碎し、次いで窒化処理を施した後、微粉碎することにより製造される。磁石粒子中の酸素は、当初から母合金に含まれるものもあり、各工程において混入するものもある。EP 0 41773 3 A2 には、Sm-Fe-N-H-O系磁石粒子が開示されており、この磁石粒子には微粉碎工程において3～6原子%の酸素が混入する旨が記載されている。そして、磁石粒子中において酸素は少なくとも80%が粒子表面から数百オングストローム以内の領域に存在する旨が記載されている。

【0009】本発明者らが、微粉碎後のSm-Fe-N系磁石粒子表面をEPMAおよび電子線回折により分析すると、表面にはSmおよびFeがアモルファス状態で存在していることがわかった。従って、磁石粒子表面にはSmおよびFeの数十nm程度の酸化物層がアモルファス状態で存在していると考えられる。磁石粒子を200℃程度以上に加熱すると、たとえ不活性ガス雰囲気中であっても前記酸化物層は結晶化してしまう。具体的には、Sm₂O₃とα-Feとに分解していると考えられる。また、200℃よりも低い温度であっても、長時間加熱すると同様な結晶化が生じる。

【0010】このような考察から、本発明者らは、磁石粒子表面のアモルファス状態の酸化物層が逆磁区発生を抑制しており、磁石粒子が加熱されると前記酸化物層が結晶化して逆磁区発生防止作用が減少し、保磁力が劣化するという知見に達した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、Sm、FeおよびNを含有する磁石を製造する際に、磁石粒子表面の酸化を防ぐこ

とにより、保磁力が高く、しかもその安定性が高い磁石を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

【0013】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程と前記被覆工程とが、非水系溶媒中において連続して行なわれることを特徴とする磁石の製造方法。

【0014】(2) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【0015】(3) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子を微粉碎して合金微粒子を得る微粉碎工程と、前記合金微粒子に窒化処理を施して磁石粒子を得る窒化工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記窒化工程に移行する際に前記合金微粒子が非酸化性雰囲気中に保持され、かつ、前記窒化工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【0016】(4) 前記非磁性被覆が金属、無機化合物または有機化合物から構成される上記(1)ないし

(3)のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【0017】(5) 非磁性被覆を形成した前記磁石粒子を樹脂バインダ中に分散して樹脂ボンディッド磁石を作製する工程を有する上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【0018】(6) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5~15原子%、Nを0.5~25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)であって、金属から構成される非磁性被覆が表面に形成されており、酸素含有量が6000ppm以下である磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【0019】(7) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5~15原子%、Nを0.5~25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)であって、無機化合物または有機化合物から構成される非磁性被覆が表面に形成されている磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【0020】

【作用】本発明では、微粉碎工程、被覆工程およびこれらの工程間において、粒子を非水系溶媒中または非酸化性雰囲気中に保持するので、磁石粒子表面の酸化が防止され、アモルファス状態の酸化物層の生成が抑えられる。このため、高温にさらされたときの保磁力劣化が抑えられる。また、逆磁区発生の核となる磁石粒子表面の欠陥は非磁性被覆により修復されるため、高い保磁力が得られる。

【0021】従って、非磁性被覆を有する磁石粒子を樹脂ボンディッド磁石に適用した場合、金属ボンディッド磁石と同等の保磁力が得られ、しかも、金属ボンディッド磁石に比べ軽量となり、また、成形の自由度が向上する。

【0022】本発明により製造される磁石粒子は、Sm₂(Fe, Co)₁₇系の合金粒子に窒素(N)を含有させたものである。この磁石粒子はNを含有するためキュリー温度が高く、熱安定性に優れる。また、Nを含有することにより高い飽和磁化が得られ、異方性エネルギーも向上して高い保磁力が得られる。磁気特性の向上は、Nが結晶格子の特定位置に侵入型の固溶をすることにより、Fe原子同士の距離や、Fe原子と希土類金属原子との距離が最適化されるためであると考えられる。

【0023】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

【0024】<磁石組成>本発明により製造される磁石に含まれる磁石粒子は、R、NおよびTを含有する。

【0025】Rは、Sm単独、あるいはSmおよびその他の希土類元素の1種以上である。Sm以外の希土類元

素としては、例えばY、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等が挙げられる。Sm以外の希土類元素が多すぎると結晶磁気異方性が低下するため、Sm以外の希土類元素はRの70%以下とすることが好ましい。Rの含有率は、5~15原子%、好ましくは7~14原子%とする。Rの含有率が前記範囲未満であると保磁力*i*Hcが低下し、前記範囲を超えると残留磁束密度Brが低下してしまう。

【0026】Nの含有率は、0.5~25原子%、好ましくは5~20原子%とする。本発明では、Nの一部に換えてCおよび/またはSiを含有する構成としてもよい。この場合、Nの含有率は0.5原子%以上であり、N、CおよびSiの合計含有率は25原子%以下である。Nの含有率が前記範囲未満となると、キュリー温度の上昇と飽和磁化の向上が不十分であり、N、CおよびSiの合計含有率が前記範囲を超えるとBrが低下する。Nの一部に換えて含有されるCおよび/またはSiは、飽和磁化、保磁力およびキュリー温度向上効果を示す。CおよびSiの合計含有率の下限は特にないが、合計含有率が0.25原子%以上であれば、前記した効果は十分に発揮される。

【0027】なお、磁石粒子のキュリー温度は組成によって異なるが、430~650℃程度である。

【0028】TはFe、またはFeおよびCoであり、T中のFeの含有率は20原子%以上、特に30原子%以上であることが好ましい。T中のFeの含有率が前記範囲未満となるとBrが低下する。なお、T中のFe含有率の上限は特にないが、80原子%を超えるとBrが低下する傾向にある。

【0029】磁石中には、Mn、Ni、Zn等の上記以外の元素が含有されていてもよい。これらの元素の含有率は3重量%以下とすることが好ましい。また、B、O、P、S等の元素が含有されていてもよいが、これらの元素の含有率は2重量%以下とすることが好ましい。

【0030】なお、磁石は、主としてTh₃Zn₁₇型の菱面体晶系の結晶構造を有する。

【0031】本発明では、後述するように磁石粒子表面の酸化が防がれるので、磁石粒子自体の酸素含有量が極めて少なく、6000ppm以下、さらには4000ppm以下とすることができる。酸素は微粉碎時に最も混入しやすく、非磁性被覆形成時には余り混入しないので、非磁性被覆が金属から構成される場合、あるいは酸素を含有しない無機化合物や有機化合物から構成される場合には、非磁性被覆を除去せずに測定しても、酸素含有量は上記範囲に収まる。なお、酸素含有量はガス分析法などにより測定できる。一方、非磁性被覆が酸素を構成元素とする無機化合物や有機化合物から構成される場合、非磁性被覆を除去して磁石粒子自体の酸素含有量を測定すればよい。

【0032】なお、磁石粒子には、不可避免的に少なくとも50ppm、通常、250ppm程度以上の酸素が含まれる。

【0033】＜非磁性被覆＞

【0034】本発明の磁石粉末では、このような磁石粒子表面に非磁性被覆が形成されている。非磁性被覆は、磁石粒子表面における逆磁区発生を抑え、高保磁力を実現する。被覆が磁性を有すると、逆磁区発生防止効果は著しく低くなる。

【0035】非磁性被覆の構成材質は、磁石粒子表面に被覆可能であり、かつ磁石粒子表面の欠陥を修復できるものであれば特に制限はなく、各種の金属、無機化合物、有機化合物等から適宜選択すればよい。金属としては、例えば、Zn、Sn、Cu、In、Pb、Ga、Sb等や、これらを含む合金ないし金属間化合物、無機化合物としては、前記金属の窒化物、炭化物等、有機化合物としては、脂肪酸塩等が好ましく、これらのうち特に、低融点であって、かつ低温でFeと非磁性化合物を形成する元素が好ましい。

【0036】非磁性被覆は磁石粒子全表面を被覆している連続膜であることが好ましいが、上記した組成を有する磁石粒子は結晶磁気異方性エネルギーが大きいため、非磁性被覆は磁石粒子表面の少なくとも一部、好ましくは表面の70%以上を覆っていれば十分な保磁力向上効果が実現する。

【0037】非磁性被覆の厚さは、保磁力向上のためには5nm以上、特に10nm以上であることが好ましい。また、非磁性被覆の厚さの上限は特にないが、樹脂ボンディッド磁石としたときの磁石粒子の充填率を高くし、かつ樹脂ボンディッド磁石製造時に良好な成形性を得るためには、通常、5μm以下、好ましくは100nm未満、より好ましくは90nm以下とする。

【0038】また、磁石粒子と非磁性被覆の合計に対する非磁性被覆の比率は、非磁性被覆の厚さに依存するが、通常、15体積%以下であることが好ましい。非磁性被覆の比率が前記範囲を超えると、樹脂ボンディッド磁石に適用した場合に磁石粒子充填率を高くすることが困難となり、成形性も低下する。

【0039】なお、非磁性被覆中に2個以上の磁石粒子が存在していてもよいが、異方性樹脂ボンディッド磁石とするために磁場配向を行なう場合には、各磁石粒子が独立して非磁性被覆を有していることが好ましい。

【0040】＜製造方法＞本発明の製造方法は、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有する。

【0041】合金粒子の製造方法

各原料金属や合金を混合し、次いで混合物を溶解、鋳造することにより母合金インゴットを製造し、さらに母

合金インゴットを粗粉碎して合金粒子を製造する。母合金インゴットの組成は、上記組成の磁石が得られるように適宜選択すればよい。

【0042】母合金インゴットの結晶粒径は特に限定されず、後述する微粉碎により単結晶粒子が得られるような寸法とすることが好ましい。

【0043】次に、必要に応じて母合金インゴットに溶体化処理を施す。溶体化処理は、異相を消してインゴットの均質性を向上させるために施される。溶体化処理の条件は特に限定されないが、通常、処理温度は900～1250℃、特に1000～1200℃、処理時間は0.5～60時間程度とすることが好ましい。なお、溶体化処理は種々の雰囲気中で行なうことができるが、不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気、還元性雰囲気、真空中等で行なうことが好ましい。

【0044】次いで、母合金インゴットを粗粉碎して合金粒子とする。合金粒子の平均粒子径は特に限定されないが、十分な耐酸化性を得るためには、合金粒子の平均粒子径を好ましくは2μm以上、より好ましくは10μm以上、さらに好ましくは15μm以上とすることがよく、1000μm程度以下、特に200μm以下とすることが好ましい。

【0045】粉碎手段は特に限定されず、通常の各種粉碎機を用いればよいが、非酸化性雰囲気中で粗粉碎を行なう。

【0046】なお、本発明において平均粒子径とは、篩別により求められた重量平均粒子径D₅₀を意味する。重量平均粒子径D₅₀は、径の小さな粒子から重量を加算していった、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となったときの粒子径である。

【0047】窒化粒子の製造方法

次いで、合金粒子に窒化処理を施してNを固溶させ、窒化粒子とする。この窒化処理は窒素雰囲気中で合金粒子に熱処理を施すものであり、これにより合金粒子には窒素が吸収される。上記したようにNを固溶させるためには、窒化処理を下記の条件にて行なうことが好ましい。保持温度は400～700℃、特に450～650℃程度とすることが好ましい。温度保持時間は、0.5～200時間、特に2～100時間程度とすることが好ましい。

【0048】なお、母合金インゴットに水素を吸蔵させて粉砕ないしクラックを生じさせ、さらに合金粒子を大気にさらすことなく窒化処理工程に供すれば、粒子表面の酸化膜の発生を抑えることができるので、窒化処理の際に高い反応性が得られる。

【0049】また、合金に水素を吸蔵させることにより、合金中に微細なガス通路が形成され、続く窒化処理の際に、このガス通路を通して窒素が合金の深部まで侵入するため、Nを容易に固溶させることが可能となる。また、このため、寸法の大きな合金粒子を窒化すること

が可能となり、合金粒子や窒化粒子の耐酸化性を向上させることができる。例えば、表面までの距離が0.25mm以上、さらには5mm以上である領域が存在するような合金粒子であっても窒化することが可能となる。ただし、均質に窒化するためには、表面からの距離が15mmを超える部分が存在しないような寸法および形状の合金粒子を用いることが好ましい。

【0050】水素吸蔵処理は、水素ガス雰囲気中で熱処理することにより合金に水素を吸蔵させるものであり、このときの熱処理温度は350℃以下、特に100～300℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～24時間、特に1～10時間とすることが好ましい。また、水素ガスの圧力は、0.1～10気圧、特に0.5～2気圧とすることが好ましい。

【0051】水素吸蔵の際の雰囲気は、水素ガスだけに限らず、水素ガスと不活性ガスとの混合雰囲気であってもよい。この場合の不活性ガスとしては、例えばHeまたはAr、あるいはこれらの混合ガスが好ましい。

【0052】窒化処理の前に水素吸蔵処理を行なった場合、窒化処理の際の保持温度を低くすることができ、350～650℃、特に400～550℃にて窒化が可能である。ただし、この際の温度は水素吸蔵処理の温度よりも高いことが好ましい。

【0053】なお、生産性を高くするために、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させずに続いて窒化処理を施すことが好ましい。この場合、合金中の水素は窒化処理の際の加熱により合金から放出されるので、窒化粒子中に水素は実質的に含まれない。

【0054】ただし、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させ、次いで窒化処理を施してもよい。この場合、水素を吸蔵している合金に減圧雰囲気中で熱処理を施すことにより、合金から水素を放出させることができる。この場合の熱処理温度は200～400℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～2時間とすることが好ましい。また、圧力は 1×10^{-2} Torr以下、特に 1×10^{-3} Torr以下とすることが好ましく、Arガス雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0055】窒化粒子内の窒素原子分布を均一化するために、Ar雰囲気等の非酸化性雰囲気中で窒化粒子に熱処理を施すことが好ましい。この熱処理の際の温度は、合金粒子を窒化処理したときの温度よりも高くすることが好ましい。具体的には、窒化処理時の温度よりも20℃以上高く、かつ分解反応が進行しないように700℃程度以下とすることが好ましい。また、窒素原子分布をより均一にするためには、表面からの距離が30μmを超える領域の存在しない窒化粒子を用いることが好ましい。このような条件で熱処理を施すことにより、表面の窒素原子濃度と中心の窒素原子濃度の比率が0.80程度以上である窒化粒子とすることができる。なお、窒化粒子中の窒素原子分布は、EPMA等により確認するこ

とができる。

【0056】磁石粒子は窒化粒子を粉砕して製造されるので、窒化粒子の窒素原子分布を均一化することにより、窒素含有量の揃った磁石粒子、すなわち、保磁力の揃った磁石粒子が得られ、その結果、角形比の高い磁石が実現する。

【0057】磁石粒子の製造方法および非磁性被覆の形成方法

次に、窒化粒子を粉砕して、ほぼ単結晶の磁石粒子とし、さらに磁石粒子に非磁性被覆を形成する。

【0058】微粉砕により得られる磁石粒子の平均粒子径は特に限定されず、所望の保磁力が得られるように用途に応じて適宜決定すればよく、通常は0.5～50μm程度とすればよい。非磁性被覆を形成すれば必ずしも単磁区となるような粒子径まで粉砕しなくても必要な保磁力が得られる。

【0059】本発明では、微粉砕工程と前記被覆工程とを、非水系溶媒中において連続して行なうか、あるいは、これらの工程を非酸化性雰囲気中において連続して行なう。これらのうちでは、非水系溶媒を用いる方法が簡単であり、しかも十分な効果が得られるため好ましい。

【0060】まず、非水系溶媒中において連続して微粉砕および非磁性被覆形成を行なう方法について説明する。

【0061】この方法では、めっき法により金属製の非磁性被覆を形成することができる。また、樹脂等の有機化合物からなる非磁性被覆も形成可能である。

【0062】めっき法を用いる場合、まず、窒化粒子を非水系溶媒中で湿式微粉砕し、磁石粒子とする。湿式粉砕の手段は特に限定されず、ボールミルや振動ミル等の通常の手段を用いればよい。次いで、磁石粒子を含むスラリーを粉砕機から取り出してめっき浴と混合し、めっき法により非磁性被覆を形成する。このめっき浴には、非水系溶媒を用いる。また、湿式微粉砕の際に用いる非水系溶媒は、前記めっき浴に溶解可能なものを選択する。なお、湿式微粉砕の際の溶媒としてめっき浴組成を用いてもよいが、この場合、通常、めっきに必要な液量および液性状となるようにめっき浴溶液を補正する。

【0063】湿式微粉砕の際に磁石粒子が気体と接触することがある場合には、非酸化性雰囲気中で湿式粉砕を行なうことが好ましい。この場合の非酸化性雰囲気とは、窒素やAr等の非酸化性ガス雰囲気、かつ酸素分圧が 10^{-3} Torr以下であることが好ましく、以下の記載においても同様である。

【0064】めっき法としては、電気めっき、無電解めっき、置換めっき等の各種方法を用いることができるが、均一で膜厚の揃った非磁性被覆が容易に形成できることから、電気めっき法を用いることが好ましい。

【0065】電気めっき法に用いるめっき浴は、非磁性

被覆構成元素の化合物を非水系溶媒に溶解したものである。前記化合物は特に限定されず、非水系溶媒に溶解可能な各種化合物、例えば、塩化物、硝化物、炭酸化物等の各種化合物を用いればよい。

【0066】めっき浴に用いる非水系溶媒は、非磁性被覆に用いる材料に応じて、それらの化合物が溶解可能な有機溶媒等から適宜選択すればよい。具体的には、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル等から選択すればよい。

【0067】また、微粉碎にも上記非水系溶媒を用いればよいが、さらに、これらに溶解可能なもの、例えば、キシレン、アセトン等も用いることができる。

【0068】電気めっきの条件は特に限定されず、電流密度、めっき浴温度等の各種条件は、形成する非磁性被覆に応じて適宜設定すればよい。また、電気めっき法に用いる装置は特に限定されず、例えば、「第9回最新の粉末冶金技術講座」(平成3年10月22～23日、東京理科大学)のテキストの記載に従い、粉末の電気めっきに好適な垂直型電気めっき装置や傾斜型電気めっき装置などを用いればよい。これらは、めっき浴中に攪拌翼を設けてメッシュ状の陰極上に粉末の懸濁層を形成したり、メッシュ状の陰極が回転して粉末を攪拌する構成を有し、粉末を構成する粒子の表面に電気めっき膜を均一に形成可能な電気めっき装置である。

【0069】非水系溶媒中において有機化合物からなる非磁性被覆を形成する場合、キレート樹脂を用いることが好ましい。この場合、非水系溶媒にキレート樹脂を溶解した溶液に磁石粒子を投入し、これをボールミル等の湿式粉碎機により粉碎する。粉碎後、加熱乾燥することにより、磁石粒子表面に樹脂被覆が形成される。溶液中のキレート樹脂は、磁石粒子表面のRやT等に結合するため、磁石粒子同士がキレート樹脂を介して結合されることは殆どなく、磁場配向の容易な磁石粉末が得られる。なお、樹脂を含まない非水系溶媒中で微粉碎して得られた分散液を、樹脂を溶解した非水系溶媒と混合して加熱乾燥してもよい。

【0070】この他、エポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂により非磁性被覆を形成することもできる。この場合、乾燥時や硬化時の磁石粒子同士の結合を避けるために、流動層などを利用して加熱乾燥および硬化を行なうことが好ましい。

【0071】次に、微粉碎工程と被覆工程とを非酸化性雰囲気中において連続して行なう方法について説明する。この場合の非酸化性雰囲気は、前述した酸素分圧の非酸化性ガスで構成することが好ましい。この方法では、微粉碎工程を非酸化性雰囲気中において行なった後、磁石粒子を酸化性雰囲気中にさらすことなく非磁性被覆を形成する。

【0072】この場合の微粉碎手段は特に限定されず、

アトライターや、ボールミル、ジェットミルなどにより乾式の粉碎を行なえばよい。

【0073】この場合の非磁性被覆形成方法には、気相成長法を好ましく用いることができる。気相成長法は、金属や無機化合物の非磁性被覆の形成に好適である。気相成長法としては、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法や、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法などから適宜選択すればよい。

【0074】スパッタリング法を用いる場合、前述した「第9回最新の粉末冶金技術講座」(平成3年10月22～23日、東京理科大学)のテキストに記載されているような粉末スパッタリング装置を用いることが好ましい。この装置は、内部にターゲットを設けた真空槽内に粉末を入れ、この真空槽を回転させながらスパッタリングを行なうものであり、磁石粒子表面に均一な厚さで非磁性被覆を形成することができる。

【0075】また、CVD法は、ステップカバレッジが高く、磁石粒子全表面にほぼ均一な厚さの非磁性被覆を形成することができるので好ましい。熱CVD法を用いる場合、例えば、加熱した皿状体の上に磁石粒子を載置し、前記皿状体を振動させたり回転させたりしながら熱CVDを行なえばよい。

【0076】熱CVDにより非磁性被覆を形成する場合、原料には非磁性被覆構成元素を含む各種揮発性化合物を用いればよい。

【0077】上記した気相成長法の他、機械的エネルギーにより非磁性被覆を形成することもできる。例えば、非磁性被覆構成元素を含有する非磁性被覆原料粒子と磁石粒子とを混合し、これらの粒子に機械的エネルギーを与えて融合させる。このとき、少なくとも磁石粒子の磁気特性が破壊されないように機械的エネルギーを与える。

【0078】このように機械的エネルギーを与える方法としては、被覆条件の制御および作業が容易で、しかも均質かつ均一な厚さの連続膜を形成でき、膜厚の制御が容易な点で、メカノフュージョンが好ましい。

【0079】本明細書においてメカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムなどが好適である。

【0080】メカノフュージョン被覆装置の一例を図1に示す。図1においてメカノフュージョン被覆装置7は、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて粉体層6をその内周面81に形成すると共に、摩擦片91、かき取り片95をケーシング8と相対回転させ、ケーシ

グ8の内周面81にて、摩擦片91により粉体層6に圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散、攪拌を行なうものである。

【0081】メカノフュージョンの際の各種条件は、非磁性被覆原料粒子の組成や目的とする非磁性被覆の構成に応じて適宜設定すればよいが、例えば上記の装置にて、混合時間は20～40分程度、ケーシング8の回転数は800～2000rpm程度、温度は15～70℃程度とし、その他の条件は通常のものですればよい。また、非磁性被覆原料粒子の平均粒子径は、0.5～10

μm程度とすることが好ましい。

【0082】このようなメカノフュージョンにおいて各種条件を適宜選択することにより、非磁性被覆形成と共に混在部を形成することが可能である。

【0083】なお、上記した各方法により非磁性被覆を形成した場合、磁石粒子が凝集することがあるが、樹脂ボンディッド磁石に適用する場合には必要に応じて解砕すればよく、非磁性被覆中に複数の磁石粒子が存在していてもよい。

【0084】以上に挙げた方法のように磁石粒子に直接非磁性被覆を形成する方法の他、非磁性金属のバインダ中に磁石粒子が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いても、非磁性被覆を有する磁石粒子を製造することができる。この場合、バインダが非磁性被覆となる。

【0085】粉砕される金属ボンディッド磁石の製造方法に特に制限はない。例えば、磁石粒子からなる磁石粉末とバインダ粒子からなるバインダの粉末とを混合して成形した後、熱処理すれば、磁石粒子をバインダにより結合することができ、金属ボンディッド磁石が得られる。

【0086】この方法を用いる場合、550℃以下、好ましくは500℃以下で磁石粒子を結合可能なバインダを用いる。また、バインダの粉末の平均粒子径は特に限定されないが、磁石粉末と均一に混合するためには、0.5～30μm程度とすることが好ましい。混合手段にも特に制限はなく、例えば、ライカイ機などを用いればよい。

【0087】磁石粉末とバインダの粉末との混合物中におけるバインダの粉末の含有率は特に限定されないが、バインダの粉末の含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な非磁性被覆が得られにくくなり、含有率が高過ぎると粉砕したときに非磁性被覆が厚くなり過ぎるので、通常、2～25体積%とすることが好ましい。成形手段は特に限定されないが、通常、コンプレッション成形を行なう。成形時の圧力に特に制限はないが、通常、0.2～16t/cm²程度である。

【0088】なお、このような場合、金属ボンディッド磁石を粉砕して用いるため、金属ボンディッド磁石に異方性を付与する必要はないが、非磁性被覆中に複数の磁

石粒子を含む粉砕粉が得られる場合は、これら複数の磁石粒子の磁化容易軸方向が配向していることが好ましい。このように配向させるには、上記した成形を磁場中で行なえばよい。

【0089】バインダにより磁石粒子を結合するための熱処理温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。熱処理温度が550℃を超えると磁石粉末が分解してNが放出される速度が速くなり、磁気特性が低下する。熱処理温度は550℃以下であれば特に制限はなく、必要な粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。また、熱処理の際の温度保持時間は、10分～5時間程度とすることが好ましい。熱処理手段は特に限定されないが、加圧しながら加熱する手段が好ましく、例えば、ホットプレスやプラズマ活性化焼結(PAS)等が好ましい。

【0090】なお、バインダにより磁石粒子を結合する際にホットプレス等の加圧加熱手段を用いる場合、熱処理温度がバインダの融点以下であっても、すなわちバインダが溶融状態になっていなくても、金属ボンディッド磁石を形成することが可能である。

【0091】熱処理後、冷却する。なお、磁場中で冷却すれば、上記した磁場中成形による異方性を良好に保つことができる。

【0092】金属ボンディッド磁石を製造する際には、鋳造法により成形を行なってもよい。鋳造法を用いる場合、溶湯状のバインダ中に磁石粉末が分散された流動体を鋳造により成形する。前記流動体を作製する方法に特に制限はない。例えば、バインダを溶融して溶湯状とし、この中に磁石粉末を投入して攪拌混合する方法を用いてもよく、あるいは、バインダの粉末と磁石粉末とを混合した後、加熱してバインダを溶融する方法を用いてもよい。

【0093】磁石粉末を溶湯状バインダ中に投入する方法を用いる場合、磁石粉末とバインダとを攪拌混合する手段に特に制限はなく、例えば、バインダと反応しない材質(ステンレス等)のインペラにより攪拌する方法などを用いることができる。

【0094】流動体中のバインダの含有率は特に限定されないが、バインダの含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な非磁性被覆が得られにくくなり、含有率が高過ぎると粉砕したときに非磁性被覆が厚くなり過ぎるので、通常、バインダの含有率を10～40体積%とすることが好ましい。

【0095】また、上記流動体を作製後、必要に応じてバインダの一部を除去してもよい。磁石粉末をバインダ中に均一に分散するためには一定量以上のバインダが必要とされるが、板状などの比較的単純な形状の金属ボンディッド磁石を製造する場合、成形時に高い流動性は必

要とされないため、バインダ量は少なくともよい。樹脂ボンディッド磁石製造に用いる場合には、金属ボンディッド磁石の形状は単純な塊状や板状であってよい。十分な量のバインダを用いて分散した後、バインダの一部を除去しても成形可能であり、これにより非磁性被覆の厚さを薄くできる。非磁性被覆の厚さを薄くできれば、樹脂ボンディッド磁石を形成する際に磁石粒子の充填率を高くすることができ、しかも成形性は低下しない。バインダの一部を除去する方法としては、例えば濾過や遠心分離などが好ましく、また、減圧下で加熱してバインダを蒸発させる方法を用いてもよい。

【0096】溶湯状バインダと磁石粉末からなる流動体は、鋳型中において冷却されて凝固するが、バインダの凝固する温度が磁石粉末のキュリー温度以下である場合、磁場中で凝固させれば磁石粒子の磁化容易軸を配向させることができ、異方性金属ボンディッド磁石を得ることができるので、上記したように非磁性被覆中に複数の磁石粒子が含有される場合に磁気特性の向上が可能である。

【0097】分散および鋳造する際の流動体の温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。この限定の理由は、上記したようにNの放出を抑えるためである。流動体の温度は550℃以下であれば特に制限はなく、鋳造に必要なとされる粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。

【0098】これらの方法により製造された金属ボンディッド磁石を粉砕する方法に特に制限はなく、例えば、ディスクミルやアトライター等により粉砕すればよい。粉砕により、非磁性金属のバインダを非磁性被覆として有する磁石粒子が得られる。なお、非磁性被覆中に1個の磁石粒子が含まれるように粉砕することが好ましいが、前述したように複数の磁石粒子が含まれていてもよい。

【0099】本発明では、非磁性被覆形成後、必要に応じて非磁性被覆の一部を除去してもよい。非磁性被覆は磁石粒子の酸化を防止し、また、磁石粒子の表面欠陥を修復する作用をもてばよいので、これらに必要なとされる厚さを超える領域の非磁性被覆を除去すれば、保磁力向上効果を維持したままですらに磁気特性を向上させることが可能となる。特に、上記した非磁性被覆形成方法のうち、金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いる場合、非磁性被覆が厚くなり易いので、この方法は有効である。

【0100】非磁性被覆の一部を除去する方法は特に限定されないが、非磁性被覆を有する磁石粒子をアルカリ性溶液や酸性溶液により洗浄する方法が好ましい。

【0101】なお、微粉碎工程および被覆工程のいずれか一方を非酸化性雰囲気中において他方を非水系溶媒中

において行なってもよい。この場合、微粉碎工程から被覆工程に移行する際に磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、磁石粒子表面の酸化を防止する。また、微粉碎工程を非水系溶媒中で行ない、被覆工程に移行するまでの間、磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、次いで、非水系溶媒中で被覆工程を行なってもよい。

【0102】以上では粗粉碎工程→窒化工程→微粉碎工程→被覆工程の順で行なう場合について説明したが、微粉碎工程と被覆工程とを非水系溶媒中で連続して行なう場合以外には、粗粉碎工程→微粉碎工程→窒化工程→被覆工程の順で行なってもよい。この場合、粗粉碎工程により得た合金粒子を微粉碎工程により合金微粒子とし、この合金微粒子を窒化工程により窒化し、磁石粒子を製造する。そして、微粉碎工程と被覆工程とは、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中で行なう。各工程をこのような順序で行なう場合、微粉碎工程から窒化工程に移行する際に合金微粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、かつ、窒化工程から被覆工程に移行する際に磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持する。

【0103】樹脂ボンディッド磁石の製造方法

上記のようにして製造された非磁性被覆を有する磁石粒子は、通常、樹脂バインダ中に分散されて樹脂ボンディッド磁石とされる。

【0104】樹脂ボンディッド磁石の製造は、通常の方法に従って行なえばよい。すなわち、非磁性被覆を有する磁石粒子と樹脂バインダとを混合後、成形し、必要に応じて熱処理を施す。

【0105】成形方法に特に制限はなく、コンプレッション成形を用いるコンプレッションボンディッド磁石およびインジェクション成形を用いるインジェクションボンディッド磁石のいずれであってもよい。

【0106】用いるバインダに特に制限はなく、公知の樹脂ボンディッド磁石に利用される各種樹脂を用いればよい。例えば、コンプレッションボンディッド磁石の場合は各種硬化剤を用いたエポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂を、また、インジェクションボンディッド磁石の場合はポリアミド樹脂等の各種熱可塑性樹脂を用いればよい。なお、混合時のバインダの状態には特に制限はない。

【0107】磁石粒子とバインダとの混合方法に特に制限はなく、水平回転円筒型混合機、正立方体型混合機、縦形二重円錐型混合機、V型混合機、鋤板混合機、らせん混合機、リボン混合機、衝撃回転混合機等のいずれを用いてもよい。コンプレッション成形あるいはインジェクション成形の条件に特に制限はなく、公知の条件から適当に選択すればよい。

【0108】なお、樹脂ボンディッド磁石には、上記した磁石粒子およびバインダに加え、必要に応じて潤滑剤、カップリング剤、可塑剤、酸化防止剤等が含有されていてもよい。

【0109】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げる。

【0110】【実施例1】

＜合金粒子の製造＞まず、高周波誘導加熱により、原子比組成が10.9Sm-89.1Feである母合金インゴットを作製した。この母合金インゴットはTh:Zn₁₇型の菱面体晶構造の結晶粒を有し、平均結晶粒径は約300μmであった。なお、結晶構造はX線回折法により確認した。

【0111】次に、母合金インゴットに溶体化処理を施した。溶体化処理は、Arガス雰囲気中にて1150℃で16時間行なった。

【0112】溶体化処理後、母合金インゴットを平均粒子径20μmまで粉碎し、合金粒子とした。

【0113】＜窒化粒子の製造＞次に、合金粒子に窒化処理を施し、窒化粒子を製造した。窒化粒子の窒素含有量は14原子%であった。窒化処理は、N₂ガス雰囲気中にて450℃で10時間熱処理することにより行なった。

【0114】＜磁石粒子の製造＞次に、以下に示す各方法により、窒化粒子を微粉碎して磁石粒子とし、さらに磁石粒子表面に非磁性被覆を形成した。

【0115】非水系溶媒中における微粉碎および非磁性被覆形成

まず、窒化粒子をキシレンおよびジメチルホルムアミドと混合して分散液を調製し、この分散液をボールミルに入れ、平均粒子径4μmまで粉碎した。ボールミルの容器中には窒素ガスを充填し、容器を密閉した。容器中の酸素分圧は10⁻⁴Torr以下とした。次いで、分散液をボールミルから取り出してめっき浴と混合し、前述した傾斜型電気めっき装置を用いて電気めっき法により非磁性被覆を形成した。めっき浴には、CuCl₂のジメチルホルムアミド溶液を用いた。上記分散液混合後のCuCl₂の濃度は、0.15mol/lであった。めっき浴温度は30℃、電流密度は0.5A/dm²とした。

10

*【0116】このようにして形成されたCu被覆は平均厚さ20nmであり、磁石粒子の全表面を覆っていた。この磁石粒子からなる粉末をサンプルNo. 1とした。

【0117】また、めっき浴にCrCl₃のアセトニトリル溶液（混合後の濃度は0.1mol/l）を用い、その他は上記と同様にして、磁石粒子表面に平均厚さ20nmのCr被覆を形成した。この磁石粒子からなる磁石粉末をサンプルNo. 2とした。

【0118】非酸化性雰囲気中における微粉碎および非磁性被覆形成

上記窒化粒子を酸素分圧10⁻⁵Torr以下の窒素ガス雰囲気中で、ジェットミルにより平均粒子径3μmまで微粉碎して磁石粒子とした。そして、前記雰囲気を持続したまま、内部にスパッタターゲットを設けた真空槽内に磁石粒子を入れ、真空槽内を10⁻⁹Torr以下まで排気した。次いで、Arガスを導入して真空槽内を10⁻²Torrとし、真空槽を回転させながらスパッタを行なった。ターゲットにはInを用いた。このようにして形成されたIn被覆は平均厚さ10nmであり、磁石粒子の全表面を覆っていた。この磁石粒子からなる粉末をサンプルNo. 3とした。

【0119】比較のために、上記窒化粒子を、酸素分圧10⁻²Torrの窒素ガス雰囲気中で平均粒子径3μmまで粉碎して、磁石粒子を製造した。この磁石粒子からなる磁石粉末をサンプルNo. 4とした。このサンプルNo. 4を、オージェ分光分析したところ、磁石粒子表面から10~20nmの深さまでの酸素強度が磁石粒子中央付近の酸素強度の10倍以上高かった。

【0120】これらのサンプルの保磁力iHcおよび飽和磁化4πIsをVSMにより測定した。また、これらのサンプルの酸素含有量をガス分析により測定した。これらは、サンプル製造直後と、200℃の空气中に1時間放置した後に測定した。結果を下記表1に示す。

【0121】

【表1】

サンプル No.	製造直後			200℃、1hr放置後		
	iHc (kOe)	4πIs (kG)	酸素含有量 (ppm)	iHc (kOe)	4πIs (kG)	酸素含有量 (ppm)
1	8.5	13.5	2000	8.2	13.3	2800
2	8.0	13.5	1800	8.0	13.4	2400
3	10.0	14.0	1500	9.5	13.8	2300
4 (比較)	8.0	12.5	8000	2.5	10.5	32500

【0122】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

【0123】【実施例2】

＜樹脂ボンディッド磁石の製造＞実施例1で製造した各磁石粉末サンプルを用いて樹脂ボンディッド磁石を作製した。

50

【0124】まず、エポキシ樹脂の粉末を有機溶剤に溶解し、さらに磁石粒子を前記有機溶剤中に投入して攪拌し、スラリーとした。このスラリーを、スプレードライヤーにより乾燥させ、磁石粒子をエポキシ樹脂で被覆した。具体的には、8 kgf/cm²の圧力で噴射されている窒素ガス中に前記スラリーを吐出し、前記スラリー1 kgに対し50 m³/10minの流量の窒素ガスで乾燥させた。

【0125】次いで、磁石粒子をコンプレッション成形し、さらに熱硬化を行なって、樹脂ボンディッド磁石を得た。

【0126】これらの樹脂ボンディッド磁石について保磁力の測定を行なったところ、用いた磁石粒子に応じた保磁力を示した。

【0127】

【発明の効果】本発明では、磁石粒子表面における酸化層の生成を防ぎ、かつ磁石粒子表面に非磁性被覆を形成するため、保磁力が高く、しかもその経時劣化の小さい磁石粒子が実現する。

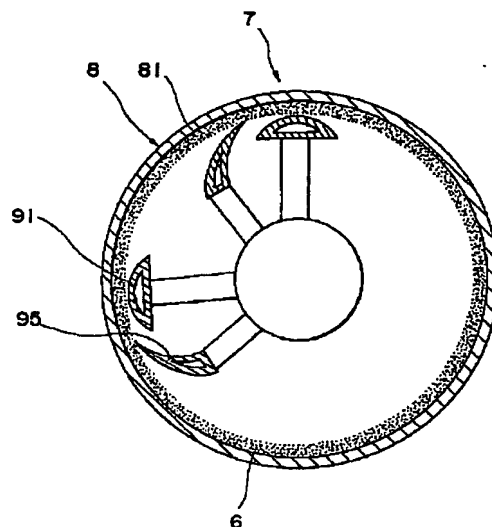
【図面の簡単な説明】

【図1】磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する際に用いるメカノフュージョンによる被覆装置の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 10 6 粉体層
7 メカノフュージョン被覆装置
8 ケーシング
91 摩擦片
95 かき取り片

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 0 1 F 41/02

// C 2 3 C 8/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 8019-5E

7516-4K